

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-198841

(43)Date of publication of application : 06.08.1993

(51)Int.Cl.

H01L 33/00

(21)Application number : 04-032763

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 22.01.1992

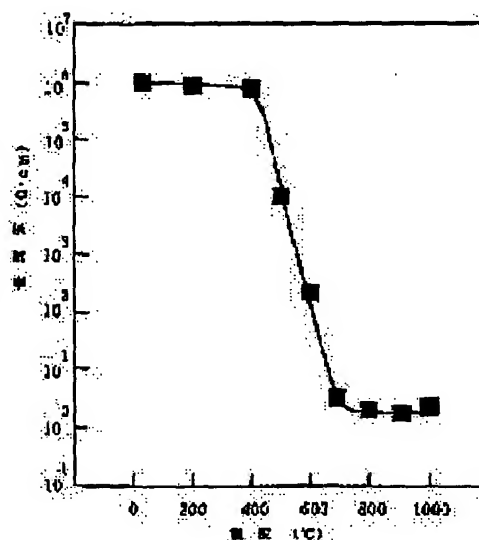
(72)Inventor : NAKAMURA SHUJI
SENOO MASAYUKI

(54) FORMING METHOD FOR P-TYPE OF GALLIUM NITRIDE COMPOUND SEMICONDUCTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for forming p-type of gallium nitride compound semiconductor in which gallium nitride compound semiconductor doped with p-type impurity such as Mg, Zn, etc., is formed in a stable low resistance p-type and a light emitting unit is formed in a double heterostructure or single heterostructure.

CONSTITUTION: After gallium nitride compound semiconductor represented by a general formula $\text{GaXAl}_{1-X}\text{N}$ ($0 \leq X \leq 1$) doped with p-type impurity is grown by a vapor growth method, a surface temperature of a gallium nitride compound semiconductor layer is enhanced to 600° or higher, and irradiated with an electron beam.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-198841

(43) 公開日 平成5年(1993)8月6日

(51) Int.Cl.⁵

H 0 1 L 33/00

識別記号

庁内整理番号

C 8934-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全5頁)

(21) 出願番号 特願平4-32763

(22) 出願日 平成4年(1992)1月22日

(71) 出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 中村 修二

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72) 発明者 妹尾 雅之

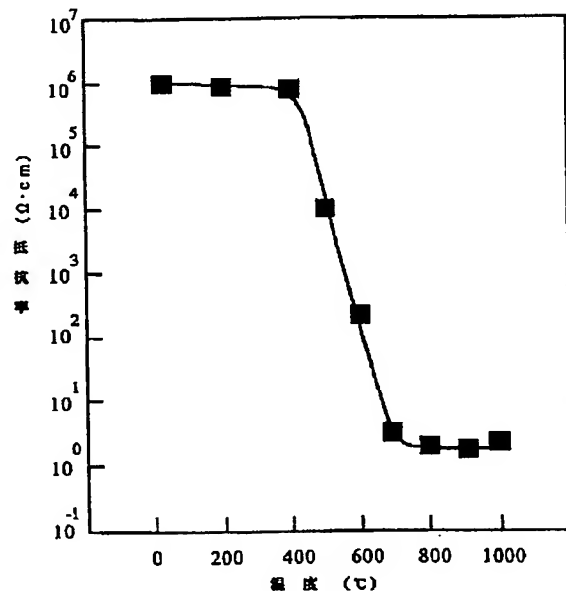
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体のp型化方法

(57) 【要約】

【目的】 Mg、Zn等のp型不純物をドーピングした窒化ガリウム系化合物半導体を、安定して低抵抗なp型とし、発光素子をダブルヘテロ、シングルヘテロ構造可能な構造とできる窒化ガリウム系化合物半導体のp型化方法を提供する。

【構成】 気相成長法により、p型不純物をドーピングした一般式Ga_{1-x}Al_xN (0 ≤ x ≤ 1) で表される窒化ガリウム系化合物半導体を成長させた後、前記窒化ガリウム系化合物半導体層の表面温度を600℃より高くして、電子線を照射する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 気相成長法により、p型不純物をドーブした一般式 $Ga_{1-x}Al_xN$ ($0 \leq x \leq 1$) で表される窒化ガリウム系化合物半導体を成長させた後、前記窒化ガリウム系化合物半導体層の表面温度を600℃より高くして、電子線を照射することを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体のp型化方法。

【請求項2】 前記窒化ガリウム系化合物半導体の上にさらに保護膜としてキャップ層を設けることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体のp型化方法。

【請求項3】 前記キャップ層は SiO_2 、 Si_3N_4 、 $Ga_{1-x}Al_xN$ ($0 \leq x \leq 1$) のいずれかであることを特徴とする請求項2に記載の窒化ガリウム系化合物半導体のp型化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、青色、紫色発光ダイオードの材料として用いられる窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法に係り、特にその窒化ガリウム系化合物半導体を低抵抗なp型にする方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 現在、青色発光ダイオードの材料として一般式 $Ga_{1-x}Al_xN$ ($0 \leq x \leq 1$) で表される窒化ガリウム系化合物半導体が知られている。その窒化ガリウム系化合物半導体を有する青色発光ダイオードは、基本的に、サファイアよりなる基板の上に、窒化ガリウム系化合物半導体のエピタキシャル層を順にn型およびi型に積層することによって得られる。

【0003】 窒化ガリウム系化合物半導体を積層する方法として、例えば有機金属化合物気相成長法(MOCVD法)、分子線エピタキシー法(MBE法)、ハイドライド気相成長法(HVPE法)等の気相成長法がよく知られている。例えば、MOCVD法を用いた方法について簡単に説明すると、この方法は、サファイア基板を設置した反応容器内に反応ガスとして有機金属化合物ガス〔トリメチルガリウム(TMg)、トリメチルアルミニウム(TMA)、アンモニア等〕を供給し、結晶成長温度をおよそ900℃~1100℃の高温に保持して、基板上に窒化ガリウム系化合物半導体を成長させ、また必要に応じて他の不純物ガスを供給しながら窒化ガリウム系化合物半導体をn型およびi型に積層する方法である。基板にはサファイアの他にSiC、Si等もあるが一般的にはサファイアが用いられている。n型不純物としてはSi(但し、窒化ガリウム系化合物半導体の場合、n型不純物をドーブしなくともn型になる性質がある。)が良く知られており、p型不純物としてはZn、Cd、Be、Mg、Ca、Ba等が挙げられるが、その中でもMg、Znが最もよく知られている。

【0004】 また、MOCVD法による窒化ガリウム系

2

化合物半導体の形成方法の一つとして、高温でサファイア基板上に直接窒化ガリウム系化合物半導体を成長させると、その表面状態、結晶性が著しく悪くなるため、高温で成長を行う前に、まず600℃前後の低温でAlNよりなるバッファ層を形成し、続いてバッファ層の上に、高温で成長を行うことにより、結晶性が格段に向上することが明らかにされている(特開平2-229476号公報)。

【0005】 しかしながら、窒化ガリウム系化合物半導体を有する青色発光デバイスは未だ実用化には至っていない。なぜなら、窒化ガリウム系化合物半導体が低抵抗なp型にできないため、ダブルヘテロ、シングルヘテロ等の数々の構造の発光素子ができないからである。つまり、気相成長法でp型不純物をドーブした窒化ガリウム系化合物半導体を成長しても、得られた窒化ガリウム系化合物半導体はp型とはならず、抵抗率が $10^8 \Omega \cdot cm$ 以上の高抵抗な半絶縁材料、即ちi型になってしまうのが実状であった。このため現在、青色発光素子の構造はp-n接合発光ダイオードではなく、基板の上にバッファ層、n型層、その上にi型層を順に積層した発光効率の悪いMIS(Metal-Insulator-Semiconductor)構造のものしか知られていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 高抵抗なi型を低抵抗化してp型に近づけるための手段として特開平2-257679号公報において、p型不純物としてMgをドーブした高抵抗なi型窒化ガリウム化合物半導体層に試料温度600℃以下で電子線を照射することにより、低抵抗化する技術が開示されている。しかしながら、この方法は余り再現性がなく、同一試料でも、電子線照射をするたびに、抵抗率が、下がったり、余り変化しなかったするため、GaN系化合物半導体の高効率青色発光素子を安定して製造することは、ほとんど不可能であった。

【0007】 従って本発明はこのような事情を鑑みなされたもので、その目的は、Mg、Zn等のp型不純物をドーブした窒化ガリウム系化合物半導体を、安定してさらに低抵抗なp型とし、発光素子をダブルヘテロ、シングルヘテロ構造可能な構造とできる窒化ガリウム系化合物半導体のp型化方法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の窒化ガリウム系化合物半導体をp型化する方法は、気相成長法により、p型不純物をドーブした一般式 $Ga_{1-x}Al_xN$ ($0 \leq x \leq 1$) で表される窒化ガリウム系化合物半導体を成長させた後、前記窒化ガリウム系化合物半導体層の温度を600℃より高くして、電子線を照射することを特徴とするものである。

【0009】 電子線照射は試料室に加熱ステージを備えた電子線照射装置(例えばSEM等)を用い、p型窒化ガリウム系化合物半導体層表面の温度が600℃以上に

3

なるようにして行うことができる。また、加速電圧1 kV～30 kVの範囲でp型窒化ガリウム系化合物半導体層表面の温度が600℃以上になるようにしてウエハー全体を走査してもよい。

【0010】また、本発明の方法はp型不純物をドーブした窒化ガリウム系化合物半導体の上に、さらに保護膜としてキャップ層を形成した後、前記のようにして電子線照射を行うことを特徴とするものである。

【0011】キャップ層は窒化ガリウム系化合物半導体層の上に形成でき、かつp型窒化ガリウム系化合物半導体の保護膜として作用するもので、600℃以上の温度で、ある程度安定な材料であればどのようなものでもよく、 $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$)、 SiO_2 、 Si_3N_4 等の材料を好ましく使用することができる。キャップ層の膜厚は通常0.01～5 μm 、好ましくは0.01～1 μm の厚さで形成することができる。0.01 μm より薄いと保護膜としての効果が十分に得られず、また5 μm よりも厚いと、電子線照射後、キャップ層をエッチングにより取り除き、p型窒化ガリウム系化合物半導体層を露出させるのに手間がかかり経済的ではない。

【0012】

【作用】図1に、基板上にGa_{0.9}N_{0.1}バッファ層、その上にMgをドーブしたp型Ga_{0.9}N_{0.1}層を形成したウエハーに、加速電圧15 kVの電子線を照射しながら、加熱ステージの温度を変えて、p型Ga_{0.9}N_{0.1}層の表面温度を望遠放射温度計で測定し、温度の関数として、p型Ga_{0.9}N_{0.1}層の抵抗率を表す図を示す。図1からわかるように室温から400℃までは、抵抗率は、高抵抗の $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ であるが、400℃以上の温度で抵抗率は、急激に減少し始め、700℃では2.0 $\Omega \cdot \text{cm}$ まで下がる。600℃では、まだ抵抗率は高く200 $\Omega \cdot \text{cm}$ もあり、600℃以下では当然ながらも抵抗率は高くなる。このように、好ましくは700℃以上にして電子線照射をすることにより、安定した低抵抗値で、歩留良く低抵抗p型窒化ガリウム系化合物半導体層を得ることができる。

【0013】また、600℃以上で電子線照射をすると、電子線照射時に表面近傍の窒化ガリウム系化合物半導体が分解して窒素空孔が多数でき結晶性が悪くなる恐れがある。これを示す例を図2に示す。これは、先ほどと同様にp型Ga_{0.9}N_{0.1}層を形成したウエハーに、同じくスポット径を変えて電子線照射を行い、徐々にp型Ga_{0.9}N_{0.1}層の表面温度を上げて行った場合、各温度に於けるp型Ga_{0.9}N_{0.1}層にHe-Cdレーザーを照射して、450 nmのフォトルミネッセンス強度をGa_{0.9}N_{0.1}の表面温度の関数として求めたものである。この図からわかるように、温度が600℃以上となると、青色の発光強度が、徐々に低下してくる。この青色発光強度が落ちる原因は、表面のGa_{0.9}N_{0.1}が分解して結晶性が悪くなってくるためと思われる。この青色発光強度の落ちたサンプルを使用して青色発光素子を作っても当然ながらあまり光らない。

4

【0014】しかしながら、本発明者らはp型Ga_{0.9}N_{0.1}層の表面に、さらに保護膜としてキャップ層を設けて電子線照射を行うことにより、p型Ga_{0.9}N_{0.1}の分解を防ぐことに成功した。その例を図3に示す。これは、p型Ga_{0.9}N_{0.1}層の上にキャップ層としてSiO₂膜を0.1 μm の厚さで形成し、そのキャップ層の上から電子線照射を行った後、エッチングによりキャップ層を取り除いて露出させたp型Ga_{0.9}N_{0.1}層のフォトルミネッセンス強度を温度の関数として求めたものである。図3からわかるように、450 nmの発光強度は600℃以上でも全く落ちておらず、このキャップ層がGa_{0.9}N_{0.1}の分解を抑えるのに有効に働いていることがわかる。

【0015】600℃以上で電子線照射をして低抵抗なp型窒化ガリウム系化合物半導体を得られる理由は以下のとおりであると推察される。即ち、窒化ガリウム系化合物半導体層の成長において、N源として、一般にNH₃が用いられており、成長中にこのNH₃が分解して原子状水素ができる。この原子状水素がアクセプター不純物としてドーブされたMg、Zn等と結合することにより、Mg、Zn等のp型不純物がアクセプターとして働くのを妨げている。このため、反応後のp型不純物をドーブした窒化ガリウム系化合物半導体は高抵抗を示す。ところが、成長後、600℃を越える温度、特に700℃以上に加熱することにより、Mg-H、Zn-H等の形で結合している水素が熱的に解離されて、p型不純物をドーブした窒化ガリウム系化合物半導体層から出て行き、正常にp型不純物がアクセプターとして働くようになるため、低抵抗なp型窒化ガリウム系化合物半導体を得られるのであると考えられる。

【0016】

【実施例】以下実施例で本発明を詳述する。

【実施例1】まず良く洗浄したサファイア基板を反応容器内のサセプターに設置する。容器内を真空排気した後、水素ガスを流しながら基板を1050℃で、20分間加熱し、表面の酸化物を除去する。その後、温度を510℃にまで冷却し、510℃においてGa源としてTMGガスを 2.7×10^{-6} モル/分、N源としてアンモニアガスを4.0リットル/分、キャリアガスとして水素ガスを2.0リットル/分で流しながら、Ga_{0.9}N_{0.1}バッファ層を250オングストロームの膜厚で成長させる。

【0017】次にTMGガスのみを止めて温度を1030℃まで上昇させた後、再びTMGガスを 5.4×10^{-6} モル/分、新たにCp₂Mg (シクロペンタジエニルマグネシウム)ガスを 3.6×10^{-6} モル/分で流しながら60分間成長させて、MgをドーブしたGa_{0.9}N_{0.1}層を4 μm の膜厚で成長させる。

【0018】冷却後、以上を成長させたウエハーを反応容器から取り出し、電子線照射装置に入れ、加速電圧15 kVでGa_{0.9}N_{0.1}の表面温度800℃にして電子線照射を行う。

【0019】電子線照射して得られたp型Ga_{0.99}N_{0.01}層のホール測定を行った結果、抵抗率 $2\Omega\cdot\text{cm}$ 、ホールキャリア濃度 $2\times 10^{17}/\text{cm}^3$ と優れたp型特性を示した。

【0020】【実施例2】実施例1において、MgドープGa_{0.99}N_{0.01}層を成長させた後、Cp₂Mgガスを止め、続いてキャップ層としてGa_{0.99}N_{0.01}層を $0.1\mu\text{m}$ の膜厚で成長させる。

【0021】実施例1と同様に電子線照射装置で、Ga_{0.99}N_{0.01}の表面温度 800°C にて電子線照射を行う。その後、エッチングにより、表面から $0.2\mu\text{m}$ の層を取り除き、キャップ層を除去してp型Ga_{0.99}N_{0.01}層を露出させ、同様にホール測定を行った結果、抵抗率 $2\Omega\cdot\text{cm}$ 、キャリア濃度 $3\times 10^{17}/\text{cm}^3$ と優れたp型特性を示した。なおフォトルミネッセンスの 450nm の発光強度は、実施例1と比較して約4倍強かった。

【0022】【実施例3】実施例1において、MgドープGa_{0.99}N_{0.01}層を成長させた後、ウエハーを反応容器から取り出し、プラズマCVD装置を用い、その上にキャップ層としてSi₃N₄層を $0.2\mu\text{m}$ の膜厚で形成する。

【0023】実施例1と同様に、電子線照射装置において、Ga_{0.99}N_{0.01}の表面温度 800°C にて電子線照射を行う。その後、フッ酸でSi₃N₄キャップ層を取り除き、p型Ga_{0.99}N_{0.01}層を露出させ、同様にホール測定を行った結果、抵抗率 $2\Omega\cdot\text{cm}$ 、キャリア濃度 $2.0\times 10^{17}/\text{cm}^3$ と優れたp型特性を示した。またフォトルミネッセンスの 450nm の発光強度は、実施例1と比較して約4倍も強かった。

【0024】【実施例4】実施例1において、MgドープGa_{0.99}N_{0.01}層を成長させた後、ウエハーを反応容器から取り出し、プラズマCVD装置を用い、その上にキャップ層としてSi₃N₄層を $0.5\mu\text{m}$ の膜厚で形成する。電子線照射装置において、加速電圧 15KV でGa_{0.99}N_{0.01}の表面温度 1000°C にて電子線照射を行う。その後、エッチングによりSi₃N₄層を取り除き、p型Ga_{0.99}N_{0.01}層を露出させ、ホール測定を行った結果、抵抗率 $2\Omega\cdot\text{cm}$ 、キャリア濃度 $2.0\times 10^{17}/\text{cm}^3$ と優れたp型特性を示し、フォトルミネッセンスの 450nm の発光強度は、同一条件でキャップ層なしで電子線照射したものと比較して約15倍も強かった。

【0025】【実施例5】実施例1と同様にしてサファイア基板の上にGa_{0.99}N_{0.01}バッファ層を 250\AA の膜厚で形成する。

【0026】次にTMGガスのみを止め、温度を 1030°C にまで上昇させた後、再びTMGガスを 54×10^{-6} モル/分と、新たにSiH₄（モノシラン）ガスを 2.2×10^{-10} モル/分で流しながら 60 分間成長さ

せて、Siがドープされたn型Ga_{0.99}N_{0.01}層を $4\mu\text{m}$ の膜厚で成長する。

【0027】続いてSiH₄ガスを止め、Cp₂Mgガスを 3.6×10^{-6} モル/分で流しながら 10 分間成長させて、MgドープGa_{0.99}N_{0.01}層を $0.5\mu\text{m}$ の厚さで成長させる。

【0028】TMGガス、Cp₂Mgガスを止め、水素ガスとアンモニアガスを流しながら、室温まで冷却した後、ウエハーを取り出して、プラズマCVD装置によりSiO₂のキャップ層を $0.1\mu\text{m}$ 形成し、その後、同じく電子線照射装置でGa_{0.99}N_{0.01}層の表面温度 800°C にて電子線照射を行う。

【0029】キャップ層をフッ酸に浸漬して取り除いた後、得られた素子のp型Ga_{0.99}N_{0.01}層の一部をエッチングしてn型層を露出させ、それぞれの層にオーミック電極をつけた後、ダイシングソーでチップ状にカットした。チップ上に露出したn型層およびp型層から電極を取りだし、その後、モールドして青色発光ダイオードを作製して発光させたところ、 430nm 付近に発光ピークを持つ青色発光を示し、発光出力は 20mA で $50\mu\text{W}$ であり、順方向電圧は同じく 20mA で 4V であった。

【0030】またキャップ層を付けずに同様に電子線照射を行って同様の構造の素子を作製し発光ダイオードとしたところ、 20mA において発光出力は $10\mu\text{W}$ であったが、発光強度は先ほどのものと比較してやや小さかった。

【0031】

【発明の効果】以上述べたように本発明の製造方法によると、従来p型不純物をドープしても低抵抗なp型とならなかった窒化ガリウム系化合物半導体を歩留り良く低抵抗なp型とすることができるため、数々の構造の素子を歩留り良く製造することができる。さらに、従来の電子線照射による方法では最上層のGa_{0.99}N_{0.01}が分解して結晶性が悪くなり青色発光素子としてあまり光らなかったが、キャップ層を用いることによりこれを抑えることができ、歩留り良く高輝度な青色発光素子を得ることができる。

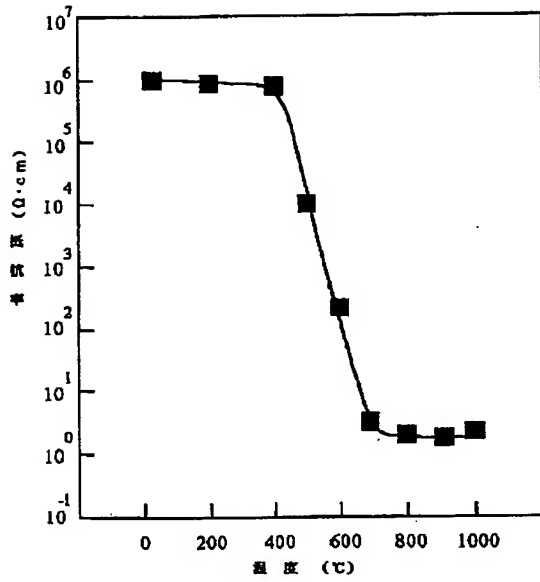
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例による電子線照射温度と抵抗率の関係を示す図。

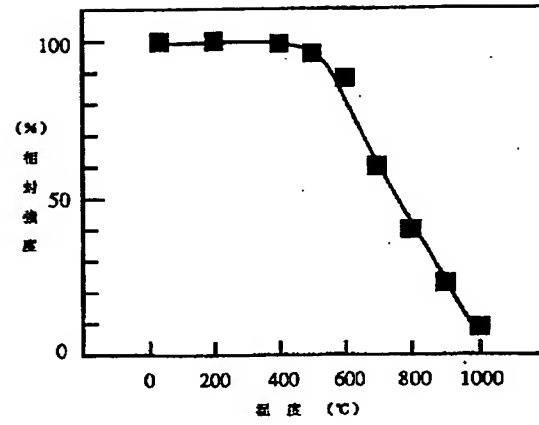
【図2】 本発明の一実施例による電子線照射温度とp型Ga_{0.99}N_{0.01}層のフォトルミネッセンス強度の関係を示す図。

【図3】 本発明の一実施例による電子線照射温度とp型Ga_{0.99}N_{0.01}層のフォトルミネッセンス強度の関係を示す図。

【図1】



【図2】



【図3】

